

ПРОЦЕС РЕГЕНЕРАЦІЇ КАТАЛІЗАТОРА ПАРОФАЗНОГО ОКИСНЕННЯ МЕТАНОЛУ. ОСОБЛИВОСТІ ВИЛУЧЕННЯ СРІБЛА

А.М. Бутенко, д.т.н., В.О. Лобойко, к.т.н., О.І. Русінов, к.т.н., Г.І. Гуріна, к.т.н.

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

Представлені результати досліджень щодо визначення швидкості накопичення відкладень коксу на поверхні каталізатора СНП-40 у процесі його промислової експлуатації. Вперше наведено їх графічну та математичну залежність від терміну експлуатації. Встановлений відсоток зниження активності срібного каталізатора за рахунок науглецювання. Запропонований новий метод одночасного вилучення продуктів ущільнення та срібла з відпрацьованого каталізатора СНП-40 нітратною кислотою в присутності озону. Показано, що запропонований метод дозволяє проводити регенерацію відпрацьованого срібного каталізатора без його руйнації за досить низької температури і більш ніж утричі скороченого терміну обробки.

Представлены результаты исследований по определению скорости накопления отложений кокса на поверхности катализатора СНП-40 в процессе его промышленной эксплуатации. Впервые приведена их графическая и математическая зависимость от срока эксплуатации. Установлен процент снижения активности серебряного катализатора за счет науглероживания. Предложен новый метод одновременного извлечения продуктов зауглероживания и серебра из отработанного катализатора СНП-40 азотной кислотой в присутствии озона. Показано, что предложенный метод позволяет проводить регенерацию отработанного серебряного катализатора без его разрушения при достаточно низкой температуре и более чем втрое сокращенном сроке обработки.

В основі сучасного промислового методу одержання формальдегіду в Україні і країнах СНД лежить каталітичне окиснення метанолу киснем повітря. Як каталізатор при цьому використовують срібло, нанесене на алюмосилікатний носій, найчастіше пемзу «білу» [1]. У зв'язку з цим такий каталізатор ще називають каталізатором СНП (срібло на пемзі), а іноді СНП-40, де число 40 означає, що масова частка срібла становить 40%. Однак у процесі експлуатації поверхня вказаного каталізатора вкривається, так званими, продуктами ущільнення (ПУ). Останні представляють собою високомолекулярні сполуки Карбону, які мають дендритовидну структуру і проникають глибоко в пори контакту. Ці сполуки часто називають вугіллям або коксом.

Кількість продуктів ущільнення на каталізаторі СНП зі збільшенням довготривалості його експлуатації безперервно зростає.

Авторами представленої роботи були проведені дослідження щодо визначення швидкості накопичення продуктів ущільнення в процесі промислової експлуатації каталізатора СНП-40. Їх результати представлені на рис. 1.

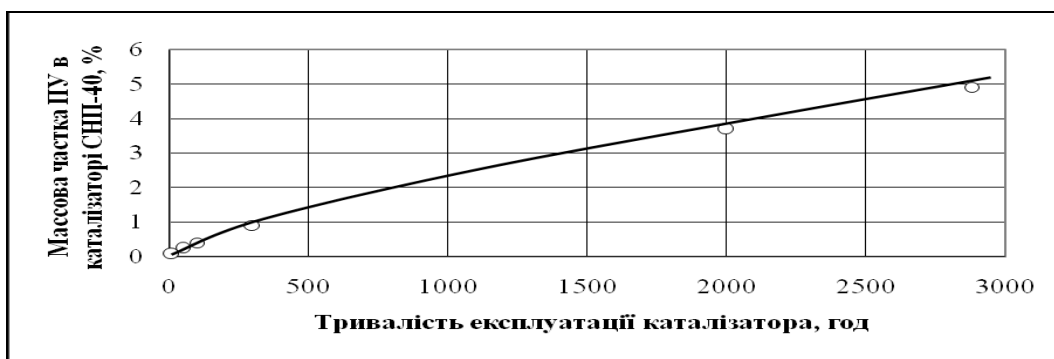


Рис. 1. Залежність масової частки продуктів ущільнення від тривалості експлуатації каталізатора

Вміст продуктів ущільнення визначали за допомогою лазерного енерго-мас-аналізатора ЕМАЛ-2. Представлена залежність описується загальним рівнянням (1):

$$\omega(C) = A \tau^{\frac{36,9}{T}} \tau^{0,2740 - 4\tau\sqrt{T}}, \quad (?) \quad (1)$$

де $\omega(C)$ – масова частка продуктів ущільнення, %; A – коефіцієнт, який залежить від природи носія срібного каталізатора, і для каталізатора СНП він дорівнює 0,297; T – температура експлуатації каталізатора, К; τ – тривалість роботи каталізатора, або коксонакопичення, год.

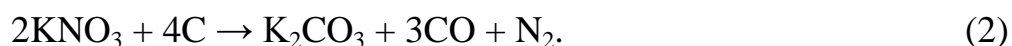
Аналіз отриманих даних вказує на те, що за весь термін експлуатації, а саме чотири місяці, масова частка вуглевідкладень складає близько 5%, тобто приблизно 3 кг.

Очевидно, що утворення продуктів ущільнення є однією з причин зниження мольного виходу формальдегіду і тому викликає необхідність їх видалення, яке згідно з [1] можна здійснювати в процесі, так званої, окисної регенерації каталізатора. Але наразі невідомо, який же відсоток зниження

мольного виходу формальдегіду на каталізаторах СНП-40 обумовлений утворенням продуктів ущільнення. Це пояснюється тим, що ефективне випалювання коксу з поверхні нанесених срібних каталізаторів потребує підвищення температури до 1073-1123 К і навіть вище та довготривалості терміну не менше п'яти годин. Отже, вона на 150-200 К перевищує оптимальну температуру експлуатації СНП каталізатора. Це негативно позначається на міцності носія – пемзи і каталізатора в цілому, а також на рівномірному розподілі срібла на його поверхні та збереженні дрібнокристалічної структури активного компонента. Більш того воно супроводжується ще більшим утворенням сріблом нерозчинних у нітратній кислоті сполук, кластерів складу $Ag_n^{\delta+}$ ($1 < n < 7$), які формуються вже в процесі приготування нанесеного каталізатора і блокуються в порах носія, а отже, не приймають участі в каталізі. Масова частка срібла в таких кластерах навіть у свіжовиготовленому каталізаторі становить близько 8% [2].

Указаний відсоток благородного металу не вилучається нітратною кислотою навіть після відновлення йонів срібла воднем за температури 923 К. Тому пемзо-срібні каталізатори не регенерують, а після випалювання ПУ піддають повній руйнації для вилучення заблокованого срібла.

З метою усунення вказаних вище недоліків окисної регенерації відпрацьованого каталізатора СНП видалення продуктів ущільнення проводили обробкою відпрацьованих зразків каталізаторів розчином калій нітрату відповідно до рівняння (2) з подальшою сушкою та прожарюванням за $T = 893$ К:



Аналіз отриманої кривої ДТА показує, що повне вилучення коксу спостерігається за температури 893 К, тобто, на 30 градусів нижчої за температуру виробничої експлуатації каталізатора СНП.

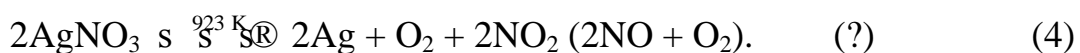
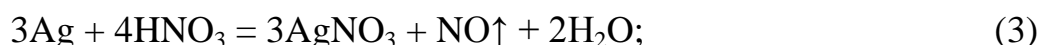
Показники процесу зразків каталізатора СНП до і після окисної регенерації наведені в табл. 1.

Показники окисної конверсії метанолу залежно від способу окисної регенерації зразків промислового каталізатора СНП

Мольний вихід формальдегіду на каталізаторі, %			
Свіжовиготовленому	Відпрацьованому	Регенованому на повітрі за $T = 1073 \text{ K}$ протягом 5 год	Регенованому за наявності KNO_3 та $T = 893 \text{ K}$ протягом 2 год
73,0	68,0	69,2	70,0

Аналіз одержаних даних указує на те, що за рахунок науглецювання промислові каталізатори СНП-40 окисної конверсії метанолу у формальдегід втрачають близько 40% своєї вихідної активності. Масова частка срібла, яка не витягується нітратною кислотою після здійснення окисної регенерації каталізатора СНП за наявності KNO_3 протягом двох годин, становила 8,5%, у той час як регенованого на повітрі за $T = 1073 \text{ K}$ терміном п'ять годин – 9,4%.

До основних недоліків запропонованого способу регенерації [1] каталізатора СНП слід віднести те, що в процесі розчинення відпрацьованого срібла в розведений нітратній кислоті з метою одержання аргентум нітрату, а також прожарювання просоченого AgNO_3 повторно використаного носія за $T = 923 \text{ K}$, відбувається виділення в навколишнє середовище нітроген оксидів відповідно до таких рівнянь реакцій:



Зазначені оксиди, як відомо, є екологічно небезпечними через їх спроможність руйнувати озоновий шар Землі:



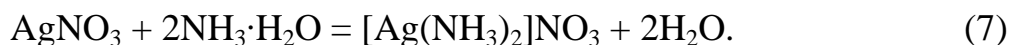
Отже, суттєвим недоліком рекомендованого способу є також і те, що він передбачає наявність декількох технологічних операцій регенерації.

З урахуванням відсутності в Україні та країнах СНД родовищ як пемзи, так і срібла, розробка технології регенерації відпрацьованих пемзо-срібних каталізаторів у виробництві формальдегіду є важливою задачею.

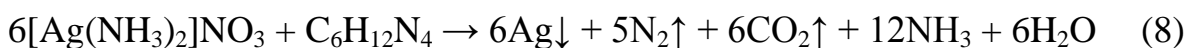
Її особливість має полягати в зменшенні числа енерговитратних технологічних операцій, а також у запобіганні викидам нітроген оксидів у навколишнє середовище. З цією метою була запропонована технологія регенерації пемзо-срібних каталізаторів, відмінною рисою якої є те, що окиснення вуглецевих відкладень і розчинення окисненого срібла в нітратній кислоті проводять одночасно за наявності озону та дії УЗ-поля і температури 333 К. При цьому проходять фізико-хімічні процеси згідно з рівнянням реакції (6):



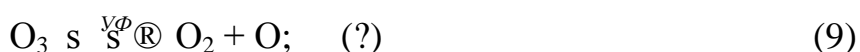
Потім гранули, вкриті аргентум нітратом, обробляють розчином амоніаку з масовою часткою 25%, змішаного з уротропіном, для утворення діамінаргентум нітрату за рівнянням реакції (7):



Далі гранули висушують на повітрі за температури 323 К протягом 2 год і прожарюють при 563 ± 5 К до повного хімічного відновлення діамінаргентум нітрату уротропіном відповідно до рівняння (8):



На виході з реактора озон, що не прореагував, під дією УФ-випромінювання розкладається до кисню:



Зміни термодинамічних функцій стану реакцій (6)-(8) наведені в табл. 2. Усі вони вказують на цілковиту ймовірність перебігу процесів, що лежать в основі запропонованої технології регенерації.

Таблиця 2

Зміна термодинамічних функцій стану реакцій (6)-(8)

№ реакції	Термодинамічні функції стану		
	ΔS_{298}^0 , Дж/К ?	ΔH_{298}^0 , кДж ?	ΔG_{298}^0 , кДж ?
6	+10,0	-2148,4	-2152,0
7	+35,0	-33,6	-45,3
8	+2492,0	-1448,0	-2277,8

Що таке 298, К чи градуси? 298 К

Перебіг реакції (8) сприяє утворенню на поверхні носія, так званого, «волоснистого» наносрібла, поверхня якого вкрита тонкими, але досить міцними через високу пластичність срібла, волосинками, які видавлюються з маси срібла назовні в момент відновлення уротропіном та газоподібними продуктами реакції: азотом, амоніаком, карбон(IV) оксидом та водяною парою.

Це позитивно впливає на саморегенерацію срібла під час здійснення на ньому процесу окисної конверсії метанолу у формальдегід як відносно агломерації, так і науглецювання, завдяки спроможності поверхні такого срібла краще окиснюватися киснем повітряно-метанольної суміші. Внаслідок цього покращується сорбція метанолу, поліпшується видалення ПУ, зменшується схильність до агломерації.

Порівняння деяких найважливіших фізико-хімічних показників регенованого і свіжовиготовленого каталізатора СНП-40 наведені в табл. 3.

Таблиця 3

Порівняння фізико-хімічних показників регенованого і свіжовиготовленого каталізатора СНП-40 за 10 год безперервної роботи в лабораторних умовах

Фізико-хімічні показники	Каталізатор	
	Регенований	Свіжовиготовлений
Мольний вихід формальдегіду після 10 год безперервної експлуатації каталізаторів СНП-40, %	73,2	73,4
Масова частка вуглецевих відкладень на поверхні каталізаторів СНП після 10 год безперервної роботи, %	0,05	0,08
Масова частка срібла, яка проникла з поверхні каталізатора в об'єм носія за 10	0,06	0,09

год безперервної роботи каталізаторів СНП-40 за температури 923 К, %		
---	--	--

Як видно з табл. 3, на нанесеному срібному каталізаторі, регенованому відповідно до розробленої технології, мольний вихід формальдегіду через 10 год безперервної роботи та масова частка срібла, яка проникла в носій, а також масова частка вуглецевих відкладень практично не відрізняються від таких же показників, характерних для свіжовиготовленого каталізатора СНП-40.

Принциповою відмінністю розробленої технології регенерації нанесеного срібного каталізатора, сутність якої полягає, перш за все, у витягненні практично всього нанесеного срібла, відпрацьованого в процесі окисної конверсії метанолу у формальдегід, від тієї, що нерозі застосовується у промисловості є те, що видалення вуглецевих відкладень і рекристалізацію срібла здійснюють у рамках лише однієї технологічної операції, завдяки застосуванню озону і дії УЗ-поля. Озон як по відношенню до срібла, так і по відношенню до вуглецевих відкладень відіграє роль окисника, перетворюючи їх за наявності нітратної кислоти відповідно в Ag_2O та CO_2 . Нітратна кислота в такому разі відіграє роль лише солеутворювача, а не окиснювача, тому нітрозні гази внаслідок цього не виділяються. Відновлення аргентум нітрату відбувається не термічно, а хімічно – уротропіном, що також перешкоджає утворенню нітроген оксидів. Окиснення срібла і вуглецевих відкладень озоном не потребує застосування високих температур, а отже, не супроводжується «сповзанням» і агломерацією срібла, а також його проникненням у вузькі пори носія, витягнення срібла з яких потім стає практично неможливим і потребує повної руйнації нанесеного срібного каталізатора. Запобігання проникненню срібла в носій сприяє також відновлення сполук аргентуму з його амінокомплексу уротропіном за досить низької температури (563 К). У такому випадку срібло відкладається практично лише на поверхні носія, блокуючи вузькі пори, тобто місця формування вуглецевих відкладень.

Висновки

Загалом розроблена технологія регенерації каталізатора парафазного окиснення метанолу дозволяє :

- проводити регенерацію відпрацьованого нанесеного срібного каталізатора без його руйнації за досить низької температури і в більш аніж утричі скороченого терміну;
- здійснювати розчинення відпрацьованого срібла і його рекристалізацію без виділення екологічно шкідливих нітроген оксидів;
- зменшити масову частку срібла, що проникає в носій як під час регенерації, так і експлуатації нанесеного срібного каталізатора;
- підвищити ефективність дії регенованого нанесеного срібного каталізатора;
- зменшити масову частку вуглецевих відкладень;
- забезпечити вихід формальдегіду на рівні свіжо виготовленого каталізатора СНП-40.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Огородников С.К.* Формальдегид / С.К. Огородников. – Л.: Химия, 1984.– 280 с.
2. *Носкова С.П.* Физико-химические исследования серебряных катализаторов окислительного дегидрирования метанола / С.П. Носкова, Д.А. Давыдов, А.Н. Пестряков, Г.И. Гольденберг, Т.К. Попова // ЖПХ. – 1988. – № 9. – С. 2051.
3. *Батян Е.Ю.* Структурно-фазовые превращения в системах серебро/керамика и их связь с каталитическими свойствами в процессе парциального окисления метанола / Е.Ю. Батян, О.В. Матвейчук, Г.А. Браницкий // Кинетика и катализ. – 1995.– Т. 36. – Вып. 6. – С. 889-893.